

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 829 773**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **01 11991**

⑤ Int Cl⁷ : C 11 D 7/30, C 11 D 7/50, C 23 G 5/028, H 05 K 3/28

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 17.09.01.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.03.03 Bulletin 03/12.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

⑧ Inventeur(s) : MICHAUD PASCAL et MARTIN JEAN
JACQUES.

⑨ Titulaire(s) :

⑩ Mandataire(s) :

⑪ COMPOSITION DE NETTOYAGE OU DE SECHAGE A BASE DE N-PERFLUOROBUTYL-ETHYLENE ET DE
HFC 365 mfc.

⑫ Pour remplacer les compositions à base de CFC ou
de HCFC dans les applications de nettoyage ou de séchage
de surfaces solides (notamment défluxage), l'invention pro-
pose des compositions azéotropiques ou quasi azéotropi-
ques à base de HFC 365mfc (1, 1, 1, 3, 3-
pentafluorobutane) et de n-perfluorobutyl-éthylène.

FR 2 829 773 - A1



2829773

- 1 -

DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet de nouvelles compositions utilisables pour nettoyer ou sécher des surfaces solides.

Le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation F113) a été largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides très diverses (pièces métalliques, verres, plastiques, composites), pour lesquelles une absence -ou du moins une teneur résiduelle aussi faible que possible- en impuretés, notamment de nature organique, est exigée. Le F 113 convenait particulièrement bien à cet usage en raison de son caractère non agressif à l'égard des matériaux utilisés. Ce produit a été notamment utilisé dans le domaine de la fabrication des circuits imprimés, pour éliminer les résidus des substances utilisées pour améliorer la qualité des soudures (désignées par le terme de flux de soudures). Cette opération d'élimination est désignée dans le métier par le terme de "défluxage".

On peut mentionner également les applications du F113 au dégraissage de pièces métalliques lourdes et au nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire, aérospatial ou médical. Dans ses diverses applications, le F113 est le plus souvent associé à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), afin d'améliorer sa capacité de nettoyage. On préfère alors utiliser des mélanges azéotropiques ou quasi azéotropiques. On entend par mélange quasi azéotropique au sens de la présente invention un mélange de composés chimiques généralement miscibles qui, dans certaines conditions particulières de proportions, de température et de pression, bout à température sensiblement constante tout en conservant sensiblement la même composition. Lorsqu'il est chauffé à reflux, un tel mélange quasi azéotropique est en équilibre avec une phase vapeur dont la composition est sensiblement la même que celle de la phase liquide. Un tel comportement azéotropique ou quasi azéotropique est désirable pour assurer un fonctionnement satisfaisant des machines dans lesquelles sont réalisées les opérations de nettoyage précitées, et notamment pour assurer le recyclage par distillation du fluide de nettoyage.

Le F113 est également utilisé dans les domaines, notamment en optique, pour lesquels il est exigé de disposer de surfaces exemptes d'eau, c'est-à-dire de surfaces où l'eau n'est présente qu'à l'état de traces indétectables par la méthode de mesure (méthode Karl Fisher). Le F113 est dans ce but mis en oeuvre dans des opérations de séchage (ou démouillage) des dites surfaces, en combinaison avec des agents tensio-actifs hydrophobes.

Cependant, l'emploi de compositions à base de F113 est maintenant interdit, car le F113 fait partie des chlorofluorocarbures (CFC) suspectés d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique.

2829773

- 2 -

Dans ces diverses applications, le F113 peut être remplacé par le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (connu sous la désignation F141b), mais l'utilisation de ce substitut est déjà réglementée car, bien que faible, son effet destructeur vis-à-vis de l'ozone n'est pas nul.

La demande EP 894851 décrit un mélange quasi azéotropique constitué de 75 à 95 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1 à 15 % de dichlorométhane, et de 1 à 10 % de méthanol, utilisable comme substitut du F113. Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, également connu dans le métier sous la dénomination de F365mfc, est dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

On connaît également par la demande EP 974642, et dans le même but, des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 75 à 99 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1 à 25 % de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane.

On connaît enfin par la demande EP 1046703 des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 45 à 65 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 30 à 50 % de dichlorométhane et de petites quantités de méthanol et de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-décafluoropentane.

L'invention a pour but de proposer d'autres compositions susceptibles d'être utilisées comme substitut du F113 ou du F141b, et dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone.

Pour contribuer à résoudre ce problème, la présente invention a donc pour objet des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 1 à 99 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 1 à 80 %, et de 1 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 20 à 99 %. Sauf indication contraire, les pourcentages utilisés dans le présent texte pour indiquer la teneur des compositions selon l'invention sont des pourcentages en poids. Le n-perfluorobutyl-éthylène est un composé totalement dépourvu d'effet destructeur vis-à-vis de l'ozone. Lorsque de telles compositions sont chauffées à reflux, la phase liquide est en équilibre avec la phase vapeur avec une répartition des composants sensiblement identique entre les 2 phases.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques selon l'invention sont constituées de 1 à 50 % de n-perfluorobutyl-éthylène, et de 50 à 99 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

Selon un second mode de réalisation préféré, l'invention a pour objet des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant :

- de 20 à 80 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 30 à 70 %,
- de 1 à 10 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 5 à 10 %,
- de 10 à 70 % de dichlorométhane, de préférence de 20 à 60 %.

Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 34 °C à la pression atmosphérique normale (101300 Pa).

Selon un troisième mode de réalisation préféré, l'invention a pour objet des compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant :

2829773

- 3 -

- de 80 à 98 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 85 à 97 %,
- de 1 à 10 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 1 à 8 %,
- de 1 à 10 % de méthanol, de préférence de 2 à 7 %.

Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de
5 36,8 °C à la pression atmosphérique normale (101300 Pa).

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir de très bons résultats pour le nettoyage et le dégraissage des surfaces solides, ainsi que dans les opérations de séchage et démouillage des surfaces. De plus, ces compositions ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828) et permettent donc de travailler
10 en toute sécurité.

Les compositions selon l'invention peuvent être facilement préparées par simple mélange des constituants. Le n-perfluorobutyl-éthylène est disponible dans le commerce ; le 365mfc peut être préparé par au moins une des méthodes suivantes :

Zh. Org. Khim. 1988, 1558 ;

15 J.A.C.S. 67. 1195 (1945).

Comme dans les compositions de nettoyage connues à base de F113 ou de F141b, les compositions de nettoyage à base de 365 mfc et de n-perfluorobutyl-éthylène selon l'invention peuvent, si on le désire, être protégées contre les attaques chimiques résultant de leur contact avec l'eau (hydrolyse), avec des métaux légers (constituant les surfaces solides à
20 nettoyer), et/ou contre les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, les nitroalcane (notamment nitrométhane, nitroéthane, nitropropane), les acétals (diméthoxyméthane) et les éthers (1,4-dioxane, 1,3-dioxolane). La proportion de stabilisant peut aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

25 Comme stabilisant, on préfère utiliser le diméthoxyméthane dont le point d'ébullition (40 °C) est proche de celui des compositions azéotropiques selon l'invention ; de ce fait, ce stabilisant suit parfaitement le cycle d'évaporation et condensation du solvant, ce qui est particulièrement intéressant dans les applications de nettoyage.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées dans les mêmes applications
30 et être mises en oeuvre selon les mêmes modalités que les compositions antérieures à base de F113 ou de F141b. Elles conviennent donc particulièrement à l'utilisation pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides, de préférence pour le défluxage des circuits imprimés, ainsi que pour les opérations de séchage des surfaces solides.

En ce qui concerne cette dernière utilisation, on préfère ajouter à la composition
35 selon l'invention un tensio-actif hydrophobe soluble, afin d'améliorer encore l'élimination de l'eau des surfaces à traiter, jusqu'à atteindre une élimination de 100 %.

Parmi les tensio-actifs hydrophobes solubles, on préfère les diamides de formule :



2829773

- 4 -

dans laquelle R^1 est un radical alkyle comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, et n est un entier compris inclusivement entre 1 et 5, de préférence égal à 3.

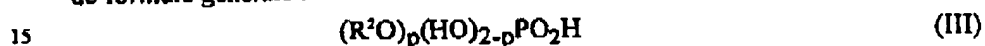
La quantité ajoutée de ce tensio-actif est généralement de 0,05 à 8 %.

- 5 Selon un autre mode de réalisation, lorsque l'utilisation des compositions selon l'invention concerne les opérations de séchage des surfaces, on ajoute à celles-ci outre le tensio-actif, de 0,5 à 10 %, de préférence de 1 à 5%, comme co-solvant, d'un alcool polyfluoré de formule :



- 10 dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et R_f représente un radical perfluoroalkyle linéaire contenant de 2 à 8 atomes de carbone.

Le tensio-actif utilisé dans ce cas est avantageusement un agent tensioactif cationique qui est obtenu en faisant réagir, dans une 1^{ère} étape, un acide mono- ou di-alkylphosphorique de formule générale :



dans laquelle p est un nombre allant de 1 à 2 et R^2 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone ;

avec une amine fluorée de formule générale :



- 20 dans laquelle :

- R_f représente un radical perfluoroalkyle linéaire contenant de 2 à 20 atomes de carbone,
 - X représente un pont divalent, et
 - les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- 25 puis en faisant réagir, dans une 2^{ème} étape, le produit ainsi obtenu avec un chlorure d'ammonium quaternaire de formule :



- 30 dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

L'agent tensio-actif décrit ci-dessus est en général ajouté aux compositions selon l'invention à une teneur comprise entre 0,01 et 0,5 % en poids, de préférence entre 0,4 et 0,2 %.

- 35 La préparation de l'alcool polyfluoré de formule (II) et celle du tensio-actif cationique sont également décrites dans la demande EP 863194, dont le contenu est incorporé par référence, dans la présente demande.

2829773

- 5 -

En ce qui concerne les modalités de mise en œuvre des compositions selon l'invention, on peut citer notamment la mise en œuvre dans des dispositifs adaptés au nettoyage et/ou séchage des surfaces, ainsi que par aérosol.

Concernant la mise en œuvre par aérosol, les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées avec, comme agent propulsant, du 134a (ou du 227c de formule $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}_3$), et leur mélange avec le 152a et/ou le DME (Diméthyléther) pour offrir des possibilités complémentaires de nettoyage, notamment à température ambiante. Les compositions selon l'invention ainsi conditionnées ne présentent pas de longueur de flamme, selon la norme 609F de la Fédération Européenne des Aérosols (Bruxelles, Belgique) (Détermination de la distance d'ignition d'un spray ou d'un jet émis à partir d'un récipient aérosol).

Les compositions selon l'invention peuvent en outre être utilisées comme agent d'expansion des mousses polyuréthane, comme agent pour le nettoyage à sec des textiles, et comme fluide frigorigène.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 : caractère quasi azéotropique du binaire 365mfc/n-perfluorobutyl-éthylène : 98/2 %

On utilise une petite machine de nettoyage des surfaces solides de 5 l de capacité. Cette machine comprend 2 cuves (une cuve servant de bouilleur et une cuve de rinçage dont le trop-plein déborde dans le bouilleur), et un serpentin assurant la condensation des vapeurs provenant du bouilleur, les condensats ainsi obtenus alimentant la cuve de rinçage.

On introduit dans le bouilleur 2 l d'une composition constituée de 98 % de 365mfc et 2 % de n-perfluorobutyl-éthylène, et on introduit 3 l de la même composition dans la cuve de rinçage.

La composition dans le bouilleur est portée à ébullition.

Au bout de 7 heures de fonctionnement, on procède à des prélèvements de la phase liquide dans le bouilleur, et à des prélèvements de la phase vapeur condensée dans la goulotte de condensation.

Ces fractions sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

	Composition (% poids)	
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène
Mélange initial	98	2
Phase liquide après 7 heures	97,61	2,39
Phase vapeur après 7 heures	98,20	1,80

2829773

- 6 -

Ces résultats montrent la quasi-azéotropie du mélange et son aptitude à être utilisé dans une machine de nettoyage des surfaces solides.

EXEMPLE 2 : caractère quasi azéotropique du binaire 365mfc/n-perfluorobutyl-éthylène : 2/98 %

On répète l'exemple 1 avec une composition constituée de 2 % de 365mfc et 98 % de n-perfluorobutyl-éthylène.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	Composition (% poids)	
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène
<i>Mélange initial</i>	2	98
<i>Phase liquide après 7 heures</i>	1,7	98,3
<i>Phase vapeur après 7 heures</i>	2,2	97,8

Ces résultats montrent la quasi-azéotropie du mélange et son aptitude à être utilisé dans une machine de nettoyage des surfaces solides.

EXEMPLE 3 : azéotrope 365mfc/n-perfluorobutyl-éthylène/dichlorométhane

a) Mise en évidence de l' azéotrope :

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 100 g de 365mfc, 50 g de n-perfluorobutyl-éthylène, et 100 g de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

Lorsque l'on observe un palier de température, on recueille une fraction d'environ 20 g. Cette fraction est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats consignés dans le tableau ci-après indique la présence d'une composition azéotropique.

	Composition (% poids)		
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène	dichlorométhane
<i>Mélange initial</i>	40	20	40
<i>Fraction recueillie à 34 °C</i>	50	7,7	42,3

2829773

- 7 -

b) Vérification de la composition azéotrope:

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 50 % de 365mfc, 7,7% de n-perfluorobutyl-éthylène et 42,3 % de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

On soutire une fraction d'environ 20 g, qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope ternaire, puisque la fraction recueillie a la même composition que le mélange initial.

Il s'agit d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition à pression atmosphérique est inférieur à celui de chacun des produits purs, soit 40°C pour le 365mfc, 59°C pour le n-perfluorobutyl-éthylène et 40°C pour le dichlorométhane.

	Composition (% poids)		
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène	Dichloro-méthane
<i>Mélange initial</i>	50	7,7	42,3
<i>Fraction recueillie à 34 °C</i>	50	7,7	42,3

EXEMPLE 4 : azéotrope 365mfc/n-perfluorobutyl-éthylène/méthanol**a) Mise en évidence de l' azéotrope :**

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 200 g de 365mfc, 50 g de n-perfluorobutyl-éthylène, et 50 g de méthanol. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

Lorsque l'on observe un palier de température, on recueille une fraction d'environ 20 g . Cette fraction est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats consignés dans le tableau ci-dessous indique la présence d'une composition azéotrope.

	Composition (% poids)		
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène	méthanol
<i>Mélange initial</i>	67	17	16
<i>Fraction recueillie à 36,8 °C</i>	92,9	1,9	5,2

2829773

- 8 -

b) Vérification de la composition azéotropique :

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on introduit 200 g d'un mélange comprenant 92,9 % de 365mfc, 1,9 % de n-perfluorobutyl-éthylène et 5,2% de méthanol. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

On soutire une fraction d'environ 20 g, qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope ternaire, puisque la fraction recueillie a la même composition que le mélange initial. Il s'agit d'un azéotrope positif puisque son point d'ébullition à la pression atmosphérique est inférieur à celui de chacun des produits purs, soit 40 °C pour le 365mfc, 59°C pour le n-perfluorobutyl-éthylène et 65°C pour le méthanol.

	Composition (% poids)		
	365mfc	n-perfluorobutyl-éthylène	méthanol
<i>Mélange initial</i>	92,9	1,9	5,2
<i>Fraction recueillie à 36,8 °C</i>	92,9	1,9	5,2

EXEMPLE 5 : Nettoyage de flux de soudure

L'essai suivant est réalisé sur cinq circuits tests conformes à la norme IPC-B-25 décrite dans le manuel des méthodes de test de l'IPC (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits; Lincolnwood, IL, USA). Ces circuits sont enduits de flux de soudure à base de colophane (produit commercialisé par de la Société ALPHAMETAL sous la dénomination flux R8F) et recuits dans une étuve à 220°C pendant 30 secondes.

Pour éliminer la colophane ainsi recuite, ces circuits sont nettoyés à l'aide de la composition azéotropique de l'exemple 4, dans une petite machine à ultrasons pendant 3 minutes par immersion dans la phase liquide et 3 minutes en phase vapeur.

Le nettoyage est évalué selon la procédure normalisée IPC 2.3.26 (décrite également dans le manuel cité précédemment) à l'aide d'un conductimètre de précision. La valeur obtenue, 2,1 µg/cm² éq.NaCl, est inférieure au seuil d'impuretés ioniques toléré par la profession (2,5 µg/cm² éq.NaCl).

EXEMPLE 6 : Séchage de surface

On prépare 250 ml d'une composition de séchage comprenant 99,8 % de la composition décrite dans l'exemple 3, à laquelle on ajoute 0,2 % de dioléyl d'oléylamido

2829773

- 9 -

propylène amide (composé de formule (I), dans laquelle R' est un radical alkyle comprenant en moyenne 18 atomes de carbone, et n égale 3).

Une grille inox de dimension 5x3 cm est trempée dans de l'eau, durant quelques secondes.

- 5 La capacité de rétention d'eau de cette grille est mesurée par trempage de la grille dans de l'alcool éthylique absolu, puis dosage par la méthode de Karl Fisher mise en œuvre avec cette solution alcoolique.

- Cette grille est ensuite immergée pendant 30 secondes dans la composition de séchage ainsi préparée, en l'agitant manuellement. On retire la grille de cette composition, et
10 l'on procède au dosage de l'eau résiduelle au moyen de la méthode de Karl Fischer, comme décrit ci-dessus.

 On appelle taux d'élimination (exprimé en pourcentage) la quantité d'eau résiduelle après séchage divisée par la capacité de rétention d'eau de la grille (corrigée de la teneur en eau de l'alcool éthylique absolu utilisé).

- 15 On mesure un taux d' élimination de l'eau de 100 %.

2829773

- 10 -

REVENDICATIONS

1. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques comprenant de 1 à 99 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 1 à 80 %, et de 1 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 20 à 99 %.
2. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elles sont constituées de 1 à 50% de n-perfluorobutyl-éthylène, et de 50 à 99% en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
3. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent :
- de 20 à 80 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 30 à 70 %,
 - de 1 à 10 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 5 à 10 %,
 - de 10 à 70 % de dichlorométhane, de préférence de 20 à 60 %.
4. Composition selon la revendication 3 sous forme d'azéotrope dont la température d'ébullition est de 34°C à la pression atmosphérique normale.
5. Compositions azéotropiques ou quasi azéotropiques selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles comprennent :
- de 80 à 98 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de préférence de 85 à 97 %,
 - de 1 à 10 % de n-perfluorobutyl-éthylène, de préférence de 1 à 8 %,
 - de 1 à 10 % de méthanol, de préférence de 2 à 7 %.
6. Composition selon la revendication 5 sous forme d'azéotrope dont la température d'ébullition est de 36,8°C à la pression atmosphérique normale.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant en outre un stabilisant, de préférence le diméthoxyméthane.
8. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 7 pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides, de préférence pour le défluxage des circuits imprimés.
9. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 7 pour les opérations de séchage des surfaces solides.

2829773

- 11 -

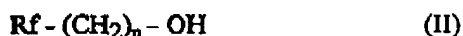
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'on ajoute à la composition un tensio-actif hydrophobe soluble.

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'on ajoute de 0,05 à 8 % comme tensio-actif d'une diamide de formule :



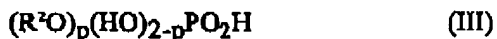
dans laquelle R^1 est un radical alkyle comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, et n est un entier compris inclusivement entre 1 et 5, de préférence égal à 3.

12. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que on ajoute comme co-solvant un alcool polyfluoré de formule :



dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et R_f représente un radical perfluoroalkyle linéaire contenant de 2 à 8 atomes de carbone.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'on ajoute, comme agent tensio-actif, de 0,01 à 0,5 %, de préférence de 0,4 à 0,2 %, d'un composé cationique qui est obtenu en faisant réagir, dans une 1^{ère} étape, un acide mono- ou di-alkylphosphorique de formule générale :



dans laquelle p est un nombre allant de 1 à 2 et R^2 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone ;

avec une amine fluorée de formule générale :



dans laquelle :

- R_f représente un radical perfluoroalkyle linéaire contenant de 2 à 20 atomes de carbone,

- X représente un pont divalent, et

- les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; puis en faisant réagir, dans une 2^{ème} étape, le produit ainsi obtenu avec un chlorure d'ammonium quaternaire de formule :



dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



2829773

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 608968
FR 0111991

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 348 681 A (DESBIENDRAS DANIEL ET AL) 20 septembre 1994 (1994-09-20) * le document en entier *	1-9	C11D7/30 C11D7/50 C23G5/028 H05K3/26
D,A	EP 0 974 642 A (ATOCHÉM ELF SA) 26 janvier 2000 (2000-01-26) * revendications; exemple 1 *	1-9	
A	US 5 039 445 A (MERCHANT ABID N) 13 août 1991 (1991-08-13) * revendications *	1-5,7,8	
A	WO 00 36046 A (BARTHELEMY PIERRE ;DOURNEL PIERRE (BE); SOLVAY (BE)) 22 juin 2000 (2000-06-22) * revendications; exemples 4-7,9 *	1-5,7-12	
A	EP 0 894 851 A (ATOCHÉM ELF SA) 3 février 1999 (1999-02-03) * revendications; exemple 1 *	1-5,7	
A	EP 0 525 266 A (ATOCHÉM ELF SA) 3 février 1993 (1993-02-03) * revendications *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7) C11D C23G
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
25 juin 2002		Grittern, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : article-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1100 12.98 (9/04/04)

2829773

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111991 FA 608968**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-06-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5348681	A	20-09-1994	FR 2694942 A1	25-02-1994
			CA 2101014 A1	22-02-1994
			DE 4326469 A1	24-02-1994
			GB 2270700 A ,B	23-03-1994
			IT 1261236 B	09-05-1996
			JP 6166894 A	14-06-1994
			JP 8026351 B	13-03-1996
EP 0974642	A	26-01-2000	FR 2781499 A1	28-01-2000
			EP 0974642 A1	26-01-2000
			US 6174850 B1	16-01-2001
US 5039445	A	13-08-1991	AUCUN	
WO 0036046	A	22-06-2000	AU 1560700 A	03-07-2000
			AU 2161499 A	05-07-1999
			BR 9916132 A	30-10-2001
			CN 1335879 T	13-02-2002
			CZ 20012093 A3	12-12-2001
			WO 0036046 A1	22-06-2000
			EP 1040179 A1	04-10-2000
			EP 1141166 A1	10-10-2001
			JP 2002508439 T	19-03-2002
EP 0894851	A	03-02-1999	FR 2766836 A1	05-02-1999
			AU 739671 B2	18-10-2001
			AU 7861098 A	11-02-1999
			CA 2242726 A1	31-01-1999
			CN 1213016 A	07-04-1999
			EP 0894851 A1	03-02-1999
			JP 11152236 A	08-06-1999
			TW 432109 B	01-05-2001
EP 0525266	A	03-02-1993	EP 0525266 A1	03-02-1993
			AT 111537 T	15-09-1994
			DE 69104038 D1	20-10-1994
			DE 69104038 T2	13-04-1995
			JP 2027397 C	26-02-1996
			JP 5194998 A	03-08-1993
			JP 7051716 B	05-06-1995

EPO FORM P006

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/62